IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

11.046 U.S. PTO 09/975513

In re application of

Kanichi TAMURA et al.

Serial No. NEW

Filed October 12, 2001

Attn: Application Branch

Attorney Docket No. 2001_1532A

POLYURETHANE RESIN COMPOSITION AND OPTICAL LENS HAVING IMPACT RESISTANCE

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Assistant Commissioner for Patents, Washington, DC 20231

Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2000-313704, filed October 13, 2000, as acknowledged in the Declaration of this application.

A certified copy of said Japanese Patent Application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

Kanichi TAMURA et al.

Bv

Warren M. Cheek, Jr.

Registration No. 33,367

Attorney for Applicants

WMC/dlk Washington, D.C. 20006-1021 Telephone (202) 721-8200 Facsimile (202) 721-8250 October 12, 2001

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日 Date of Application:

2000年10月13日

出願番号 Application Number:

特願2000-313704

出 願 人 Applicant(s):

タレックス光学工業株式会社

2001年 5月31日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office





【書類名】

特許願

【整理番号】

KP05508-08

【提出日】

平成12年10月13日

【あて先】

特許庁長官

【国際特許分類】

G08G 18/00

G02B 1/04

【発明の名称】

注型用ポリウレタン樹脂材料組成物及び耐衝撃性光学レ

ンズ

【請求項の数】

7

【発明者】

【住所又は居所】

大阪市生野区田島4丁目5番33号

【氏名】

田村 皖一

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府南河内郡河南町大宝2丁目21番地の16

【氏名】

光内 祥一

【特許出願人】

【識別番号】

593231117

【氏名又は名称】 タレックス光学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】

100074206

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区日本橋1丁目18番12号 鎌田特

許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】

鎌田 文二

【電話番号】

06-6631-0021

【選任した代理人】

【識別番号】

100084858

【弁理士】

【氏名又は名称】 東尾 正博

【選任した代理人】

【識別番号】

100087538

【弁理士】

【氏名又は名称】 鳥居 和久

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009025

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9809425

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 注型用ポリウレタン樹脂材料組成物及び耐衝撃性光学レンズ 【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂肪族ポリイソシアネート、ポリヒドロキシ化合物および芳香族ポリアミンからなる注型用ポリウレタン樹脂材料組成物において、

前記脂肪族ポリイソシアネートが、4,4´ーメチレンービス(シクロヘキシルイソシアネート)またはイソホロンジイソシアネートであることを特徴とする 注型用ポリウレタン樹脂材料組成物。

【請求項2】 ポリヒドロキシ化合物が、平均分子量700~1200のポリエーテルジオールもしくはポリエステルジオールまたはこれらの混合物である請求項1記載の注型用ポリウレタン樹脂材料組成物。

【請求項3】 芳香族ポリアミンが、4,4 ′ーメチレンービス(2-クロロアニリン)である請求項1記載の注型用ポリウレタン樹脂材料組成物。

【請求項4】 脂肪族ポリイソシアネートおよびポリヒドロキシ化合物の反応モル比(NCO/OH)が、2.5~4.0でありかつ生成するポリウレタンプレポリマーのNCO含量が7.0~14.0%となるように脂肪族ポリイソシアネートとポリヒドロキシ化合物とを配合した請求項1記載の注型用ポリウレタン樹脂材料組成物。

【請求項5】 請求項1~4のいずれか1項に記載の注型用ポリウレタン樹脂材料組成物を注型してなる耐衝撃性光学レンズ。

【請求項6】 耐衝撃性光学レンズが、透明レンズ、サングラス用レンズまたは偏光レンズである請求項5に記載の耐衝撃性光学レンズ。

【請求項7】 脂肪族ポリイソシアネートおよびポリヒドロキシ化合物をこれらの反応モル比(NCO/OH)が2. $5\sim4$. 0となるように配合し、得られたNCO含量7. $0\sim14$. 0%のポリウレタンプレポリマーと芳香族ポリアミンを反応モル比(NCO/NH₂)が1. $1\sim0$. 95となるように配合し、これを注型すると共に $60\sim120$ で硬化することからなるポリウレタン樹脂の注型方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

この発明は、光学レンズなどの成形材料である注型用ポリウレタン樹脂材料組成物、この材料で成形された耐衝撃性光学レンズおよびポリウレタン樹脂の注型方法に関する。

[0002]

【従来の技術】

一般に、プラスチックレンズは、無機ガラスレンズに比べ軽量で割れ難く、染色が容易なことなどから、近年、眼鏡レンズやカメラレンズ等に急速に普及してきている。

[0003]

プラスチックレンズに広く用いられている樹脂は、ジエチレングリコールビス (アリルカーボネート) 樹脂 (CR-39) などがあり、その他にポリメチルメタクリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂等の熱可塑性樹脂が知られている。

[0004]

しかしながら、ポリカーボネート樹脂以外の無機ガラスレンズやプラスチック レンズは、耐衝撃性が十分でなく割れやすいという欠点がある。

[0005]

一方、ポリカーボネート樹脂は、割れ難いが光学的特性が不充分であり、特に 歪が発生したり、耐溶剤性、耐薬品性が不充分であった。

[0006]

また、無機ガラスレンズやプラスチックレンズの割れやすい物性を補うようにするため、積層安全ガラスが知られ、このものは一枚以上のガラス板の間または表面にポリウレタンエラストマーなどからなる弾性合成樹脂のシートまたはフィルムを重ねて積層一体化したものである。

[0007]

このように用いられるポリウレタンエラストマーの製造方法としては、ユニロイヤルケミカル社製:アジプレンに代表されるトリレンジイソシアネートと、ポ

リエーテルポリオールよりなるポリウレタンプレポリマーを芳香族ポリアミンで 硬化する方法、またはバイエル社製:ブルコランに代表されるナフチレンジイソ シアネートとポリエステルポリオールをグリコールで硬化させる方法がある。

[0008]

また、硬化させたポリウレタンエラストマーは、機械的物性、耐摩耗性、反発 弾性等に優れるため、製紙用ロール、ソリッドタイヤ、タイミングベルト等に広 く使用されている。

[0009]

【発明が解決しようとする課題】

しかし、これらのポリウレタンエラストマーは芳香族ポリイソシアネートを使 用しているため、耐変色性や耐久性が充分であるとはいえない。

[0010]

また、芳香族イソシアネートから製造されるプレポリマーを芳香族ポリアミンで硬化する場合、ポットライフが短く、そのために注型作業に充分な時間をとることができないという問題点があった。

[0011]

そこで、この発明の課題は、上記した問題点を解決して、ポリウレタンエラストマーを光学レンズの成形材料として用いる場合、耐変色性や耐久性が充分であり、かつポットライフが長く、注型作業に充分な時間をとることができる注型用ポリウレタン樹脂材料組成物または耐衝撃性光学レンズもしくはポリウレタン樹脂の注型方法を提供することである。

[0012]

【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決するために、本願の発明者らは鋭意研究した結果、脂肪族ジイソシアネートとポリヒドロキシ化合物とを反応して得たイソシアネート末端プレポリマーを芳香族ポリアミンで硬化することにより目的を達成できることを見いだした。

[0013]

すなわち、本願の各請求に係る発明で採用する上記の課題を解決する手段は、

脂肪族ポリイソシアネート、ポリヒドロキシ化合物および芳香族ポリアミンからなる注型用ポリウレタン樹脂材料組成物において、前記脂肪族ポリイソシアネートが、4,4´ーメチレンービス(シクロヘキシルイソシアネート)またはイソホロンジイソシアネートであることを特徴とする注型用ポリウレタン樹脂材料組成物とすることである。

[0014]

上記したように構成されるこの発明の注型用ポリウレタン樹脂材料組成物は、 脂肪族ポリイソシアネートと特定のポリヒドロキシ化合物とを反応して得られる NCO基末端プレポリマーを用い、これを特定の芳香族ポリアミンで硬化させる ことになるので、透明性に優れ、耐衝撃性に優れた光学レンズなどの成形材料に なる。

[0015]

このような注型用ポリウレタン樹脂材料組成物を構成するために、より好ましいポリヒドロキシ化合物は、平均分子量700~1200のポリエーテルジオールもしくはポリエステルジオールまたはこれらの混合物である。

[0016]

また、芳香族ポリアミンが、4, 4 $^{\prime}$ - メチレンービス(2 - クロロアニリン)であることが好ましい。

[0017]

そして、脂肪族ポリイソシアネートおよびポリヒドロキシ化合物の反応モル比 (NCO/OH)が、2.5~4.0でありかつ生成するポリウレタンプレポリマーのNCO含量が7.0~14.0%となるように脂肪族ポリイソシアネートとポリヒドロキシ化合物とを配合した注型用ポリウレタン樹脂材料組成物とすることが、より好ましいことである。

[0018]

また、前記した課題を解決する耐衝撃性光学レンズを得るために、上記の注型 用ポリウレタン樹脂材料組成物を注型してなる耐衝撃性光学レンズとしたのであ る。このような耐衝撃性光学レンズは、透明レンズ、サングラス用レンズまたは 偏光レンズに使用することができる。

[0019]

また、前記した課題を解決する注型用ポリウレタン樹脂材料組成物を得るために、脂肪族ポリイソシアネートおよびポリヒドロキシ化合物をこれらの反応モル比(NCO/OH)が2. $5\sim4$. Oとなるように配合し、得られたNCO含量7. $0\sim1$ 4. 0%のポリウレタンプレポリマーと芳香族ポリアミンを反応モル比(NCO/NH₂)が1. $1\sim1$. Oとなるように配合し、これを注型すると共に60 \sim 120 $^{\circ}$ で硬化することからなるポリウレタン樹脂の注型方法を採用したのである。

[0020]

【発明の実施の形態】

この発明に使用する脂肪族ジイソシアネートは、4,4'ーメチレンビス(シ クロヘキシルイソシアネート)又はイソホロンジイソシアネートである。

[0021]

脂肪族ジイソンアネートとして、上記以外のものを使用すると、この発明の課題を解決できない。使用できない脂肪族ジイソシアネートの例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、水添XDI、ノルボルナンジイソシアネート等があるが、いずれも得られるウレタン樹脂のポットライフが充分に長くない。

[0022]

この発明に使用するポリヒドロキシ化合物は、平均分子量700~1200の ポリエーテルジオール又はポリエステルジオール及びその混合物である。

[0023]

ポリエーテルジオールとしては、テトラヒドロフランを開環重合して得られる ポリテトラメチレンエーテルグリコールや他のポリエーテルジオールが使用でき る。またポリエステルジオールとしては、公知の各種ポリエステルが使用できる が、1,4ーブタンジオールアジペート、1,6ーヘキサンジオールアジペート が好ましい。

[0024]

上記脂肪族ジイソシアネートと反応して得られるプレポリマーの粘度は、ポリ

エーテルジオールからのプレポリマーの方が低く注型作業に有利である。従って この発明に使用するポリヒドロキシ化合物としては、ポリエーテルジオールが特 に好ましい。

[0025]

また、硬度や耐薬品性を向上させるために分子量300以下の脂肪族ポリオールを併用してもよい。脂肪族ポリオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオールなどのジオール類、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどのトリオール類を挙げることができる。

[0026]

この発明に使用する芳香族ポリアミンは、4,4'ーメチレンービス(2ークロロアニリン)である。他の芳香族ポリアミンを用いて得られるポリウレタンは、ポットライフが短くこの発明に使用できない。

[0027]

この発明の脂肪族ジイソシアネートとポリヒドロキシ化合物とを反応させて得られるプレポリマーを製造する場合、反応モル比(NCO/OH)は2.5~4.0であり、得られるプレポリマーのNCO含量は7.0~14.0%である。反応モル比とNCO含量がこの範囲より小さいと、プレポリマー粘度が高くなり過ぎて注型作業が困難となり、硬度も低くなる。また、上記範囲より大きいと硬化物性が悪くなって好ましくない。

[0028]

この発明のプレポリマーと芳香族ポリアミンとの混合モル比(N CO/NH_2)は、1.1 \sim 0.95であり、公知の硬化処理条件を採用できる。

[0029]

上記の注型用ポリウレタン樹脂材料組成物を注型して透明レンズ、サングラス 用レンズまたは偏光レンズなどの耐衝撃性光学レンズを製造するには、周知のキャスト法を採用することができる。

[0030]

すなわち、キャスト法では、レンズを成形するために凹型と凸型をガスケット

を介して液密に嵌めあわせて使用するモールド部材を設け、このモールド部材のキャビティー内にモノマーを注入し、重合および硬化させる。特に偏光レンズを製造する場合においては、リング状のガスケットを介して凹型と凸型のモールド部材を嵌め合わせる際に、前記ガスケット内に偏光素子(偏光フィルム)を予めセットする。そして、モールド部材またはガスケットに形成した注入孔から偏光素子の両面を沿って樹脂で覆われるように樹脂原料のモノマーを注入し、重合および硬化させる方法である。

[0031]

【実施例および比較例】

以下の実施例および比較例において、全ての「部」及び「%」は特に断りのない限り、「重量部」及び「重量%」である。

[プレポリマーの製造]

製造例1:

温度計、攪拌機、窒素シール管を備えた 500 ml セパラブルフラスコに、平均分子量 1014 のポリテトラメチレンエーテルグリコール(保土谷化学工業製:PTG-1000SN) 200 部をとり、窒素気流中で攪拌しながら加熱し、100 ~ 10 10 ~

[0032]

得られたプレポリマーは無色透明液体であり、NCO含量9.9%、粘度8600mPa·s/30 \mathbb{C} ,750mPa·s/60 \mathbb{C} であった。このプレポリマーをAとする

[0033]

製造例2:

製造例1の装置を使い、平均分子量1014のポリテトラメチレンエーテルグ リコール200部と、トリメチロールプロパン4部をセパラブルフラスコに取り 、製造例1と同一条件下で脱水した。脱水後4,4[']ーメチレンービス(シクロ

ヘキシルイソシアネート)を190部添加し、120~130℃で2時間反応してプレポリマーを得た。得られたプレポリマーはほぼ撫色透明の液体であり、NCO含量10.1%、粘度8000mPa・s/30℃、920mPa・s/60℃であった。このプレポリマーをBとする。

[0034]

製造例3:

製造例1の装置を使い、平均分子量1014のポリテトラメチレンエーテルグリコール200部をセパラブルフラスコにとり、製造例1と同一条件下で脱水した。脱水後イソホロンジイソシアネート(バイエル社製デスモジュール1)131部を添加し120~130℃で2時間反応してプレポリマーを得た。得られたプレポリマーは、ほば無色透明の液体であり、NCO含量9.7%,粘度6900mPa・s/30℃,900mPa・s/60℃であった。このプレポリマーをCとする。

[0035]

製造例4:

製造例1の装置を使い、平均分子量1014のポリテトラメチレンエーテルグリコール200部とトリメチロールプロパン4部をセパラブルフラスコにとり、製造例1と同一条件下で脱水した。脱水後イソホロンジイソシアネート155部を添加し、120~130℃で2時間反応してプレポリマーを得た。得られたプレポリマーは、ほぼ無色透明の液体であり、NCO含量10.4%、粘度9400mPa・s/30℃、1200mPa・s/60℃であった。このプレポリマーをDとする

[0036]

製造例5:

製造例1の装置を使い、平均分子量1007の1,6-ヘキサンジオールアジペート(日本ポリウレタン社製:ニッポラン164)200部をセパラブルフラスコに取り、製造例1と同一条件下で脱水した。脱水後4,4 ′ーメチレンービス(シクロヘキシルイソシアネート)170部を添加し120~130℃で2時間反応させてプレポリマーを得た。得られたプレポリマーはほぼ無色透明の液体であり、NCO含量9%,粘度19000mPa・s/30℃,2000mPa・s/60℃で

あった。このプレポリマーをEとする

製造例6:

製造例1の装置を使い、平均分子量1007の1,6-ヘキサンジオールアジペート200部とトリメチロールプロパン4部をセパラブルフラスコに取り、製造例1と同一条件下で脱水した。脱水後、4,4'ーメチレンービス(シクロヘキシルイソシアネート)199部を添加し、120~130℃で2時間反応してプレポリマーを得た。得られたプレポリマーはほば無色透明の液体であり、NCO含量10.1%,粘度22000mPa・s/30℃、2100mPa・s/60℃であった。このプレポリマーをFとする。

[0037]

製造例7:

製造例1の装置を使い、平均分子量1014のポリテトラメチレンエーテルグリコール200部をセパラブルフラスコにとり、製造例1と同一条件下で脱水した。脱水後4,4 ′ーメチレンービス(シクロヘキシルイソシアネート)104部を添加し120~130℃で2時間反応してプレポリマーを得た。得られたプレポリマーは、ほば無色透明の液体であり、NCO含量5.5%、粘度30000mPa・s/30℃,2700mPa・s/60℃であった。このプレポリマーをGとする

[0038]

製造例8:

製造例1の装置を使い、平均分子量1014のポリテトラメチレンエーテルグリコール200部をセパラブルフラスコにとり、製造例1と同一条件下で脱水した。脱水後80℃まで冷却し、トリレンジイソシアネート(日本ポリウレタン社製:T-80)103部を添加し、80~85℃で5時間反応してプレポリマーを得た。得られたプレポリマーは淡黄色透明の液体で、NCO含量10.8%,粘度2000mPa・s/30℃,150mPa・s/60℃であった。このプレポリマーをHとする。

[0039]

製造例9:

製造例 8 において、トリレンジイソシアネートを70部としてプレポリマーを得た。得られたプレポリマーは淡黄色透明の液体でNCO含量 6.3%、粘度7000mPa・s/60℃であった。このプレポリマーを I とする。

[0040]

[実施例1]

製造例 1 で得られたプレポリマーAの1 O O g を 7 O $\mathbb C$ に加熱し、減圧脱泡した後、1 2 O $\mathbb C$ で溶融した 4 , 4 $^\prime$ - メチレンービス(2 - クロロアニリン) 3 1 . 4 g と脱泡混合した。この混合物を 1 O O $\mathbb C$ で 7 備加熱したモールドに流し込み、1 O O $\mathbb C$ で 2 4 時間加熱硬化した。この時の混合モル比(N C O $\mathbb C$ N H 2)は 1 . O であり、得られた注型物の物性を表 1 に示した。

[0041]

【表1】

		実施例						比較例		
		1	2	3	4	5	6	1	2	3
プレポリマーの種類		Α	В	С	D	E	F	G	Н	I
フレ	(mPa·s)/60°C	750	920	900	1200	2000	2100	2700	150	600
ᄬᄬ	注型作業性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	良好	良好
粘度	ポットライフ╱100℃	60分	60分	35分	35分	45分	45分	50分	5分	4分
硬	硬度(ショアーD)	71	75	72	76	78	81	40	70	45
化物	抗張力(MPa)	46	53	44	60	65	65	38	40	49
性	伸び(%)	150	130	230	200	160	130	300	300	350

[0042]

[実施例2~6]

製造例2~6で得られた各プレポリマーB~Fについても実施例1と同様にして注型物を作り、その物性を表1に示した。

[0043]

[比較例1]

製造例7のプレポリマーGを使って実施例1と同様に注型を行ったところ、プレポリマーの粘度が高く注型作業が困難であった。

[0044]

[比擬例2]

製造例8のプレポリマーHを使って実施例1と同様に注型を行ったところ、プレポリマー粘度が低く、作業性は良好であったが、ポットライフが短かった。

[0045]

[比較例3]

製造例9のプレポリマーIを使って実施例1と同様に注型を行ったところ、プレポリマー粘度が低く、作業性は良好であったがポットライフが短かった。

[0046]

【発明の効果】

本願の注型用ポリウレタン樹脂材料組成物に係る発明は、以上説明したように、所定の脂肪族ポリイソシアネート、ポリヒドロキシ化合物および芳香族ポリアミンからなる注型用ポリウレタン樹脂材料組成物としたので、耐変色性や耐久性が充分であり、かつポットライフが長く注型作業に充分な時間をとることができる注型用ポリウレタン樹脂材料組成物であるという利点がある。

[0047]

また、ポリヒドロキシ化合物が、所定の平均分子量のポリエーテルジオールも しくはポリエステルジオールまたはこれらの混合物である場合、または芳香族ポ リアミンが、4,4 ′ーメチレンービス(2-クロロアニリン)である場合には 、上記の効果がより確実に得られる。

[0048]

また、脂肪族ポリイソシアネートおよびポリヒドロキシ化合物の反応モル比(NCO/OH)が、所定範囲でありかつ生成するポリウレタンプレポリマーのNCO含量が所定範囲となるように脂肪族ポリイソシアネートとポリヒドロキシ化合物とを配合した注型用ポリウレタン樹脂材料組成物においても上記の効果がより確実に得られる。

[0049]

この発明の注型用ポリウレタン樹脂材料組成物を注型してなる透明レンズ、サングラス用レンズまたは偏光レンズからなる耐衝撃性光学レンズである場合には、耐変色性や耐久性が充分であり、かつポットライフが長く注型作業に充分な時

間をとることができるため、精密に製造された良品になる。

[0050]

また、脂肪族ポリイソシアネートおよびポリヒドロキシ化合物をこれらの反応モル比(NCO/OH)が所定範囲となるように配合し、得られた所定のNCO含量のポリウレタンプレポリマーと芳香族ポリアミンを所定の反応モル比(NCO/NH₂)に配合し、これを注型すると共に所定温度で硬化するポリウレタン樹脂の注型方法によれば、耐変色性や耐久性が充分であり、かつポットライフが長く注型作業に充分な時間をとることができる製造方法となり、精密な良品を効率よく確実に製造できるという利点がある。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポリウレタンエラストマーを光学レンズの成形材料として用いる場合に、耐変色性や耐久性が充分であり、かつポットライフが長く注型作業に充分な時間をとることができる注型用ポリウレタン樹脂材料組成物を提供することである。

【解決手段】 脂肪族ポリイソシアネート、ポリヒドロキシ化合物および芳香族ポリアミンからなる注型用ポリウレタン樹脂材料組成物において、前記脂肪族ポリイソシアネートが、4,4 ′ーメチレンービス(シクロヘキシルイソシアネート)またはイソホロンジイソシアネートであり、ポリヒドロキシ化合物が、平均分子量700~1200のポリエーテルジオールもしくはポリエステルジオールまたはこれらの混合物であり、芳香族ポリアミンが、4,4 ′ーメチレンービス(2ークロロアニリン)である注型用ポリウレタン樹脂材料組成物とする。

【選択図】 なし

出願人履歷情報

識別番号

[593231117]

1. 変更年月日

1993年12月22日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市生野区田島4丁目5番6号

氏 名

タレックス光学工業株式会社